

证 明

30 JUN 2004

REC'D 19 FEB 2003

WIPO PCT

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2001 12 30

申 请 号： 01 1 38981.8

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 生物材料中小分子成分的超高压提取方法

申 请 人： 张守勤

发明人或设计人： 张守勤



PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 荣 川

2003 年 1 月 21 日

权 利 要 求 书

1. 生物材料中小分子成分的超高压提取方法，是采用原料和溶剂的混合物加压提取，其特征在于将原料和溶剂的混合物装在密封的高压容器（1）内，并在室温下对其加压，当压力升高到 100Mpa 以上的预定压力时进行保压 3~20 分钟，然后卸压，最后取出原料和溶剂的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的生物材料中小分子成分的超高压提取方法，其特征在于可以先盛装在包装袋（4）内，然后在再装入密封的高压容器（1）内，将传压介质（6）引入高压容器的高压工作腔内，对高压介质（6）进行升压、保压、卸压，然后取出混合物过程。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的生物材料中小分子成分的超高压提取方法，其特征在于对容器内的混合物或高压介质（6）进行的升压、保压、卸压过程可以分一次或多次进行。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的生物材料中小分子成分的超高压提取方法，其特征在于可以在高压容器工作腔内附加物理作用装置（8），该装置可以在升压前、升压时、保压时、卸压时、卸压后、或整个高压提取过程中发生作用，也可以在高压提取前或提取后发生作用。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的生物材料中小分子成分的超高压提取方法，其特征在于所说的溶剂可以是水、脂类、醇类、或其它有机溶剂，在原料和溶剂混合物中，可以加入化学或生物制品。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的生物材料中小分子成分的超高压提取方法，其特征在于在高压提取过程中，可以与加温或降温同时进行。

说明书

生物材料中小分子成分的超高压提取方法

技术领域：本发明涉及一种生物材料提取方法，主要是固液提取，特别是天然产物中小分子功效成分的提取。生物材料是指天然的或人工培育的植物、动物和微生物的整体、部分、组织、部分组织或其它组成成分。小分子是指组成分子的原子数目较少，分子量较小的分子。一般情况下，分子量不超过 10,000。功效成分是指对人和动物可以起到治疗疾病、调节生理活动、改善健康状态、促进发育的作用，改善食品或饲料色、香、味等性状的成分。

天然产物中的功效成分种类很多，主要分属于生物碱、甙类、有机酸、萜（包括二萜、三萜）类、醌类、酮类、甾类、苯丙素类、树脂、挥发油、低聚糖、糖类（淀粉、树胶、纤维素）、氨基酸、蛋白质、酶、鞣质、植物色素、油脂、蜡、无机盐等。最常见的是，一种功效成分由多种不同的分子组成。很多功效成分受热后都会发生变化，或者失去功效，或者功效发生变化，或者因挥发而损失，或者与其它成分发生反应而成为其它物质。

这些功效成分在不同溶剂中的溶解度是不同的，一般可以划分为水溶性、脂溶性和醇溶性。

有些功效成分的化学结构、作用机理（特别是起治疗作用时的药性、药理作用）是已知的，有些还是未知的。

这里所说的超高压是指压力超过 100MPa 的流体静压力。

背景技术：《中国野生植物开发与加工利用》（高愿君主编，中国轻工业出版社，1997 年 2 月）指出：“天然产物功效成分提取常用的方法有：溶剂提取法（包括浸渍法、渗漉法、煎煮法、回流提取法、连续回流提取法）、水蒸气蒸馏法和升华法。”《天然药物化学》（卫生部规划教材，姚新生主编，人民卫生出版社，1998 年 6 月）指出：“从药材中提取天然功效成分有溶剂法、水蒸气蒸馏法及升华法。后两种方法的应用范围十分有限，极大多数情况下采用溶剂提取法。”这些方法的优点是可以使用的溶剂种类多，提取的功效成分种类多，提取率高，但存在分离纯化困难，功效成分变性，挥发损失严重，提取时间长，工艺复杂等问题。这些常规提取方法近些年来也有了相当的进步，例如酶作用技术，原料微粉碎技术等。但是，应该说，尽管使用了这些新技术，还是没有从根本上消除这些常规提取方法的弊端。

新兴的超临界 CO₂ 萃取方法解决了上述提取方法的一系列问题，在分离纯化方面有非常突出的优点，成为天然产物中功效成分提取的重要方法。《超临界流体技术—原理和应用》（朱自强编著，化学工业出版社，2000 年 3 月）指出：“CO₂ 具有亲脂性的行为。通常认为超临界 CO₂ 能有选择地萃取植物芳香油、脂、醇、醛、酮、腊和树脂中的轻馏分……糖、许多盐基本上不溶于超临界 CO₂。生物碱、多糖、甾、萜、甙类等水或醇溶性物质在 CO₂ 中的溶解度非常低，因此使用该技术提取十分困难。生物碱、尼古丁、咖啡因有时会与其它化合物，如柠檬酸、咖啡单宁酸等结合形成盐类，造成萃取困难”。另外，超临界 CO₂ 提取还存在设备昂贵，运行费用高等问题。

技术内容：本发明的目的在于克服已有提取方法存在的不足和缺点，提供一种快速、提

取率高的生物材料中小分子成分的超高压提取方法。

本发明的上述目的是这样实现的，结合附图说明如下：

生物材料中小分子成分的超高压提取方法是采用原料和溶剂的混合物加压提取，将原料和溶剂的混合物装在密封的高压容器 1 内，并在室温下对其加压，当压力升高到 100Mpa 以上的预定压力时进行保压 3~20 分钟，然后卸压，最后取出原料和溶剂的混合物。

将原料和溶剂的混合物可以先盛装在包装袋 4 内，然后在再装入密封的高压容器 1 内，将传压介质 6 引入高压容器的高压工作腔内，对高压介质 6 进行升压、保压、卸压，然后取出混合物过程。

对容器内的混合物或高压介质 6 进行的升压、保压、卸压过程可以分一次或多次进行。

可以在高压容器工作腔内附加物理作用装置 8，该装置可以在升压前、升压时、保压时、卸压时、卸压后、或整个高压提取过程中发生作用，也可以在高压提取前或提取后发生作用。

所说的溶剂可以是水、脂类、醇类、或其它有机溶剂，在原料和溶剂混合物中，可以加入化学或生物制品。

在高压提取过程中，可以与加温或降温同时进行。

本发明具有以下优点：

①所有液体都可以作为超高压的传压介质，因此可以根据提取物的性质选用最合适的溶剂。溶剂可以是水、脂类、醇类或其它有机溶剂。具备常规提取可以使用多种溶剂的优点，没有超临界 CO_2 萃取只能提取脂溶性成分的缺点。

②超高压加工一般均在室温条件下进行，只要不是专门加热或冷却，温度变化一般不超过 5°C 。没有热浸取、蒸馏等提取过程受热，功效成分破坏、损失的缺点，对提取温度敏感性成分和易挥发成分十分有利。有时为了改善提取的某种性能，如提高提取物得率、改变提取物的组成等，也可以超高压和热（升温或降温）联合作用。

③理论上，物质在溶剂中的溶解度是随着压力升高而增加的。超高压提取使用的压力是 100MPa 以上，较常规提取（大气压）和超临界 CO_2 萃取（压力在 10MPa 以下）时的压力高的多。因此超高压提取时，有效成分在溶剂中的溶解度要高的多，提取得率也就高得多。

④在超高压作用下，细胞膜被破坏，细胞内的功效成分容易进入溶剂；同时，溶剂也容易进入生物细胞内部。于是极大地缩短了提取时间。常规浸渍和酶降解一般需要一天到几天，或更长。超临界 CO_2 萃取的萃取时间一般在一到几个小时。超高压提取一般只需要 5—10 分钟，最长也不会超过 30 分钟。

⑤受超高压作用，蛋白质、淀粉、树脂胶等大分子物质将发生变性，会给溶液的分离、纯化带来方便；

⑥通用性好。传压介质可以是与溶剂相同的液体，也可以是不同的液体。超高压设备的工作参数很容易调整并准确控制，且可以保证在高压工作腔内各处的压力完全相同。这不但保证了提取条件的完全一致，而且一台超高压设备无须做任何改变就可以使用多种溶剂，浸取多种原料中的多种功效成分。

⑦超高压可以与其它物理（如超声波、机械搅拌、电脉冲）、化学（如使用携带剂、共溶剂、沉淀剂）和生物（如酶降解）作用联合作用，以改善提取性能（如提高提取物的得率），

改变提取物的组成成分（如使某种成分沉淀），或改变提取物的性状（如使某种功效成分失去或接上某种基团）。

⑧污染排放物少。超高压条件下物质的溶解度高，因此可以大幅度地降低溶剂用量，从而减少了排放物。这在使用有机溶剂时尤其有利。

⑨节能。超高压提取时，在保压时间内是不消耗能量的。液体的可压缩性很小，升压过程中消耗的能量也较常规热提取时加热升高温度和超临界CO₂萃取时把CO₂气体压缩液化所消耗的能量小的多。

附图说明：

图 1 通过传压介质对原料和溶剂的混合物盛装于包装袋进行超高压提取装置的示意图；

图 2 直接对原料和溶剂的混合物进行超高压提取装置的示意图；

图 3 通过活塞加压直接对原料和溶剂的混合物进行超高压提取装置的示意图；

图 4 在图 1 中加装物理作用装置进行超高压提取装置的示意图。

图中 1.高压容器 2.端盖 3.连接管道 4.包装袋 5.混合物 6.传压介质 7.活塞 8.物理作用装置

具体实施方式：下面结合附图进一步说明本发明的具体内容和实施方式。

本发明通过对原料和溶剂的混合物施加超高压（压力为 100MPa 以上），使生物材料中的功效成分溶于溶剂中。

使用的溶剂可以是水、脂、醇（包括醇的水溶液）或有机溶剂（如石油醚、氯仿、丙酮）。可以提取的是小分子功效成分。

这些小分子功效成分分属于生物碱、甙类、有机酸、萜（包括二萜、三萜）类、醇类、呋喃类、醌类、酮（包括黄酮）类、甾类、酚类、苯丙素类、维生素类、挥发油、树脂和蜡中的轻馏分、低聚糖、植物色素、油脂等。最常见的是，一种功效成分由多种不同的分子组成。

超高压提取的工艺步骤参阅图 1 是：把原料和溶剂的混合物 5 盛装于包装袋 4 内并密封。包装袋可以用软材料，例如塑料薄膜制成；也可以用硬材料，例如金属、玻璃制成。对包装袋 4 的要求是密封性好，受超高压作用时不发生渗透现象。把整个包装放入高压容器 1 内，然后用端盖 2 密封高压容器 1。通过连接管道 3 将传压介质 6 引入高压容器 1 和端盖 2 组成的高压工作腔内。由泵或再通过增压器给传压介质加压，使高压工作腔内的压力升高到预定值，该压力称为工作压力。升高压力的过程称为升压。保持工作压力一定时间长度，此过程称为保压。保持工作压力的时间长度称为保压时间。保压时间达到预定值后使高压工作腔内的压力降为零，此过程称为卸压。取下端盖 2 后从高压容器 1 内取出整个包装。然后由包装袋 4 内取出原料和溶剂的混合物 5。高压提取过程结束。

也可以把原料和溶剂的混合物 5 作为传压介质，参阅图 2：由泵或再经过增压器，通过连接管道(3)，直接送入高压工作腔。然后升压、保压和卸压。

也可以端盖 2 由活塞 7 代替，参阅图 3：通过使活塞运动实现升压、保压和卸压。

参阅图 4：高压工作腔内可以附加对原料和溶剂混合物产生物理作用的装置 8，此时称为超高压和物理方法的联合作用。物理作用装置可以是超声波发生器，电脉冲发生器，机械搅

拌装置，加热装置，冷却装置或其它形式的装置。这些装置可以在升压前，升压时，保压时间内，卸压时，卸压后，或整个高压提取过程中发生作用。

这些物理作用装置也可以不附加在高压装置上，在高压提取前，或高压提取后发生作用，此时称为前处理和后处理。

原料和溶剂的混合物中可以加入化学药品或生物制品。加入的化学药品或生物制品可以是一种，也可以是多种。它们可以分别或共同起到携带、共溶、抑制、沉淀、反应等作用，改善高压提取性能或改变提取物的分子结构。

实例一

传压介质：煤油和变压器混合物；

溶剂：水；

原料：茶叶

包装物：塑料薄膜

工作压力：350MPa；保压时间：5分钟；升压时间，20秒；卸压时间，1秒；

温度：室温；

功效成分：茶碱。

效果：与95℃热水浸泡15分钟相同，香味更浓。

实例二

传压介质：煤油和变压器混合物；

溶剂：白酒；

原料：枸杞

包装物：塑料薄膜

工作压力：400MPa；保压时间：5分钟；升压时间，20秒；卸压时间，1秒；

温度：室温；

功效成分：枸杞多糖。

效果：与在室温白酒浸泡15天相同。

实例三

传压介质：煤油和变压器混合物；

溶剂：大豆油；

原料：红辣椒

包装物：塑料薄膜

工作压力：5000MPa；保压时间：10分钟；升压时间，20秒；卸压时间，1秒；

温度：室温；

功效成分：辣椒红色素；

效果：与豆油炸15分钟相同。

说明书附图

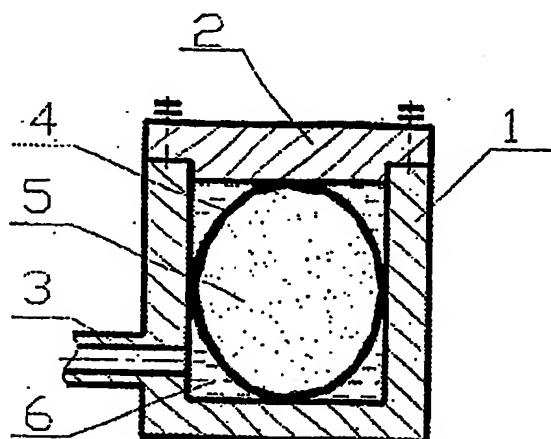


图1

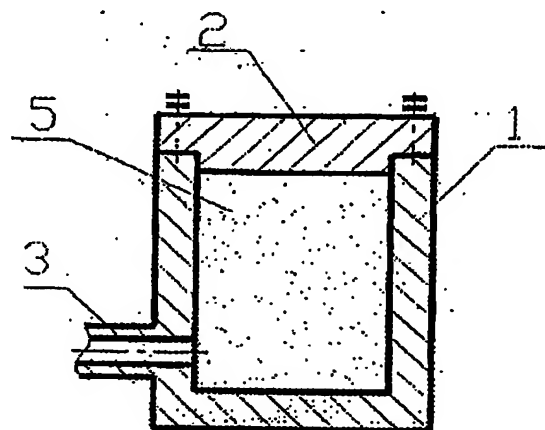


图2

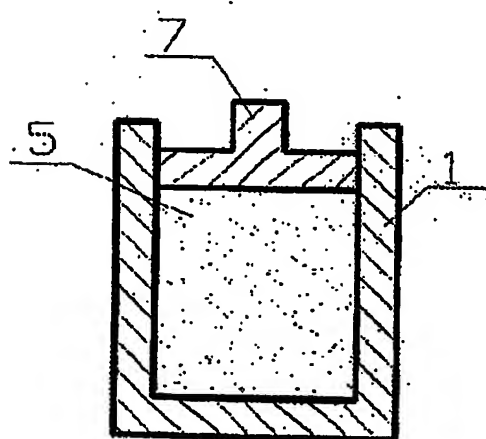


图3

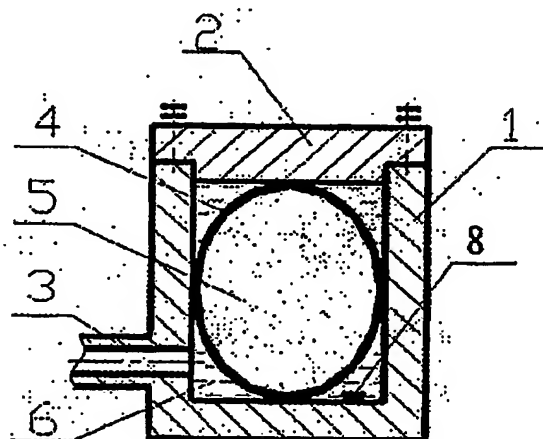


图4